

О ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ЭКСТРАКЦИИ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ

Витебский государственный медицинский институт

В статье рассматриваются причины возникновения погрешностей при определении констант экстракции.

Для характеристики ионных ассоциатов в гетерофазных системах используют константу экстракции [4]. Данные по константам экстракции позволяют априори проводить подбор оптимального экстрагента и красителя для экстракционно-фотометрического определения веществ в виде ионных пар.

Классический способ определения констант экстракции предполагает проведение экстракции серии растворов, отделение и анализ водной фазы. Содержание красителя рассчитывают исходя из оптической плотности фазы по закону Бугера-Ламберта-Бера. Для равновесия $BH^+_{aq} + A^-_{aq} \rightleftharpoons BH^+ \dots A^-_{org}$, константу экстракции можно описать следующим уравнением:

$$K_{ex} = \frac{[BH^+ \dots A^-]_o}{[BH^+]_s [A^-]_s} \quad (I)$$

В простейшем случае рассчитать такие константы можно путём приготовления серии растворов, содержащих равные количества кислоты (A^-) и основания (BH^+), проведения экстракции, разделения и анализа фаз. Количественное определение компонентов можно провести по существующим аналитическим методикам. При изучении образования ионных ассоциатов с красителями удобно применять спектрофотометрию в видимой области для ассоциата в органической фазе и красителя в водной. Для количественного определения основания в водной фазе можно применять спектрофотометрию в УФ области (если в этой области не поглощают другие вещества), либо экстракционно-спектрофотометрические методики.

Определив концентрации всех компонентов, можно рассчитать константу по формуле (I) с малой погрешностью. Если рассматривать константу экстракции как результат косвенных измерений, т.е. как функцию трёх переменных

$K_{ex} = f([BH^+]_s; [A^-]_s; [BH^+ \dots A^-]_o)$, то дисперсию константы экстракции согласно закону накопления ошибок [3] можно рассчитать по формуле:

$$s^2_{K_{ex}} = \left(\frac{\partial K_{ex}}{\partial [BH^+ \dots A^-]} \right)^2 s^2_{[BH^+ \dots A^-]} + \left(\frac{\partial K_{ex}}{\partial [BH^+]} \right)^2 s^2_{[BH^+]} + \left(\frac{\partial K_{ex}}{\partial [A^-]} \right)^2 s^2_{[A^-]} \quad (II)$$

Продифференцировав выражение II получаем:

$$s^2_{K_{ex}} = \left(\frac{1}{[BH^+][A^-]} \right)^2 s^2_{[BH^+ \dots A^-]} + \left(-\frac{[BH^+ \dots A^-]}{[BH^+]^2 [A^-]} \right)^2 s^2_{[BH^+]} + \left(-\frac{[BH^+ \dots A^-]}{[BH^+][A^-]^2} \right)^2 s^2_{[A^-]} \quad (III)$$

Тогда, если $\overline{[A^-]} = m \overline{[BH^+]}$ (IV) и $\overline{[BH^+ \dots A^-]} = n \overline{[BH^+]}$ (V), то выражение III после некоторых преобразований принимает вид:

$$s^2_{K_{ex}} = \left(\frac{n^2}{m[BH^+ \dots A^-]^2} \right)^2 s^2_{[BH^+ \dots A^-]} + \left(-\frac{n}{m[BH^+]^2} \right)^2 s^2_{[BH^+]} + \left(-\frac{n}{[A^-]^2} \right)^2 s^2_{[A^-]} \quad (VI)$$

Подставив в выражение для расчёта относительной погрешности константы экстракции

$$\delta_{K_{ex}} = \frac{t(P, x-1) \sqrt{s_{K_{ex}}^2}}{K_{ex} \sqrt{x}}$$

(VII) выражение VI, а так же с учётом выражений I, IV и V получаем простое соотношение для расчёта относительной погрешности определения константы экс-

тракции: $\delta_{K_{ex}} = \sqrt{\delta_{[BH^+ \dots A^-]}^2 + \delta_{[BH^+]}^2 + \delta_{[A^-]}^2}$ (VIII). Таким образом, если относительная погрешность большинства фотометрических методик составляет 2-5%, то относительная погрешность определения константы экстракции составит 3,5-8,5%.

Такая методика определения констант экстракции, несмотря на свою высокую точность, на практике используется сравнительно редко, что связано с её высокой трудоёмкостью и трудностью определения молярных коэффициентов поглощения ионных ассоциатов. Поэтому чаще анализируют водную фазу, а содержание ассоциатов рассчитывают.

Константу экстракции можно рассчитать по формуле:

$$K_{ex} = \frac{[BH^+ \dots A^-]_e}{[BH^+]_e [A^-]_e} = \frac{C_{A^-}^0 - [A^-]_e}{[BH^+]_e [A^-]_e}$$

Существенным ограничением такой методики является так называемая ошибка при вычитании [1]. Значение разности $[BH^+ \dots A^-] = \overline{C_{A^-}^0} - [A^-]$ можно рассматривать как функцию двух независимых переменных $[BH^+ \dots A^-] = f(C_{A^-}^0, [A^-])$. Если предположить, что $\overline{C_{A^-}^0} = m[A^-]$, и относительные погрешности создания исходной концентрации красителя и его количественного определения равны, то согласно закону накопления ошибок относительная погрешность определения величины $[BH^+ \dots A^-]$ принимает вид:

$$\delta_{[BH^+ \dots A^-]} = \frac{t \sqrt{s_{[BH^+ \dots A^-]}^2}}{[BH^+ \dots A^-] \sqrt{n}} = \frac{t \sqrt{(m^2 + 1) s_{[A^-]}^2}}{(m-1)[A^-]} = \frac{\sqrt{(m^2 + 1)}}{(m-1)} \delta_{[A^-]}$$

Таким образом, если $m=10$, т.е. остаточная концентрация красителя в водной фазе составляет 10% от исходного содержания, относительная погрешность определения разности составляет 2,2-3,3%, что сопоставимо с погрешностью определения концентрации красителя. Если $m=1,1$, т.е. остаточная концентрация красителя в водной фазе стремится к исходному его содержанию, то относительная погрешность при вычитании составляет 29,6-44,4%.

Согласно закону накопления ошибок, вклад в относительную погрешность определения константы экстракции относительных погрешностей определения основания, красителя и создания исходной концентрации красителя имеет вид:

$$\delta_{K_{ex}} = \sqrt{\delta_{[BH^+]}^2 + \frac{(m-2)^2}{(m-1)^2} \delta_{[A^-]}^2 + \frac{m^2}{(m-1)^2} \delta_{C_{A^-}^0}^2}$$

Если относительные погрешности количественного определения веществ и создания исходной концентрации составляют 3% и $m=10$, то константа определена с точностью, сравнимой с предыдущей методикой (около 5%). Если же $m=1,1$, то константа определяется с относительной погрешностью в 42%.

Поэтому определять константы экстракции следует с соблюдением следующих условий:

- 1) диссоциация ассоциатов в органической фазе должна быть пренебрежимо мала (диссоциация ассоциатов пренебрежительно мала при межионном расстоянии в ионных парах не более 3-5 ангстрем и диэлектрической проницаемости экстрагента не более 3-5, т.е. при изучении хлороформных экстрактов ионных ассоциатов органических кислот и оснований [2]);

- 2) кислота и основание должны быть полностью ионизированы в условиях эксперимента;
- 3) экстракция молекулярных форм кислоты и основания должна быть незначительна;
- 4) остаточная концентрация красителя должна быть в пределах чувствительности существующих аналитических методик;
- 5) коэффициенты распределения кислот и оснований должны быть в пределах 0,1-10;
- 6) во избежание процессов самоассоциации, концентрации кислоты и основания должны быть минимальные (для систем вода-хлороформ менее 10^{-3} М).
- 7) остаточная концентрация кислоты и основания в водной фазе должна составлять не более 10% от концентрации ионных ассоциатов в органической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулевич А.Л. Анионообменная экстракция органических анионов. Минск 2002. — 117 с.
2. Доан Зуй Лук. Некоторые количественные характеристики процесса экстракции ионных ассоциатов алкалоид — сульфоталеиновые красители и их аналитическое значение // Дисс. ... канд. хим. наук, Минск, 1974
3. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. — Москва: Мир, 1994. — 258с.
4. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ — Москва: Химия, 1977. — 199 с.

SUMMARY

A.I.Zhebentjaev, V.M.Yorshik, G.I.Makeenko

ABOUT THE ERROR OF DEFINITION OF CONSTANTS EXTRACTION ION ASSOCIATES

The reasons of arising errors at the determination of extraction constants of ion associates are discussed in the article.